

MicroPatent® Family Lookup

Stage 1 Patent Family - "Complex"				Priorities and Applications			
CC	Document Number	KD	Publication Date	CC	Application or Priority Number	KD	Application or Priority Date
<input type="checkbox"/> EP	1249446	A2	20021016	EP	02005809	A	20020314
				IB	0100631	W	20010412
<input type="checkbox"/> EP	1249446	A3	20030611	EP	02005809	A	20020314
				IB	0100631	W	20010412
<input checked="" type="checkbox"/> JP	2003012637	A	20030115	JP	2002106946	A	20020409
				IB	0100631	W	20010412
<input type="checkbox"/> US	2003040460	A1	20030227	US	10654102	A	20020325
				IB	0100631	W	20010412

4 Publications found.
 Information on the left side of the table relates to publication number, kind, and date;
 information on the right
 covers the corresponding application and priority data for each publication.
 Legend: CC=Country Code KD=Kind (Publication kind can differ from application/priority kind.)

[Add Selected Documents to Order](#)[Display the Extended Patent Family](#)

Copyright © 2004, MicroPatent, LLC. The contents of this page are the property of MicroPatent, LLC including without limitation all text, html, asp, javascript and xml. All rights herein are reserved to the owner and this page cannot be reproduced without the express permission of the owner.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-12637

(P2003-12637A)

(43)公開日 平成15年1月15日 (2003.1.15)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード ⁸ (参考)
C 07 C 323/12		C 07 C 323/12	4 B 0 1 4
A 23 G 3/30		A 23 G 3/30	4 B 0 4 7
A 23 L 1/226		A 23 L 1/226	D 4 C 0 8 0
A 61 K 7/06		A 61 K 7/06	4 C 0 8 3
7/075		7/075	4 H 0 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2002-106946(P2002-106946)	(71)出願人	390009287 フィルメニツヒ ソシエテ アノニム FIRMENICH SA スイス国 ジュネーヴ 8 ルート デ ジュネ 1
(22)出願日	平成14年4月9日(2002.4.9)	(72)発明者	マティース ヴァン デ ワール スイス国 ラコネー シュマン デ ムウ イユセ 2
(31)優先権主張番号	PCT/IB01/00631	(74)代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄 (外3名)
(32)優先日	平成13年4月12日(2001.4.12)		
(33)優先権主張国	スイス(CH)		

最終頁に続く

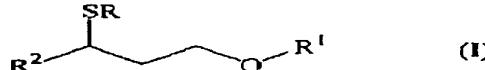
(54)【発明の名称】 チオ誘導体、付香組成物およびフレーバリング組成物、およびこれらを含有する付香された製品
およびフレーバー付けされた製品、ならびに匂い特性およびフレーバー特性を付与、改善、強化も

(57)【要約】

【課題】 チオ誘導体、付香組成物およびフレーバリング組成物、およびこれらを含有する付香された製品およびフレーバー付けされた製品、ならびに匂い特性およびフレーバー特性を付与、改善、強化もしくは変性する方法を提供する。

【解決手段】 異性体の任意の形またはその混合物の形
の式

【化1】



[式中、Rは水素原子またはアセチル基を表し、R¹はメチル基またはエチル基を表し、かつR²はC₃～C₄の直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル基を表す]の化合物を使用する。

【効果】 該化合物は有用な官能特性を有しており、この特性によって香料およびフレーバー工業において極めて有用である。

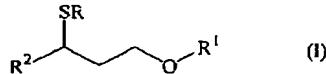
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 異性体の任意の形またはその混合物の形の式

【化1】



【式中、Rは水素原子またはアセチル基を表し、R'はメチル基またはエチル基を表し、かつR²はC₃～C₄の直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル基を表す】の化合物、ただし1-メトキシ-3-ヘキサンチオールおよびS-[1-(2-メトキシエチル)ブチル]エタンチオエートを除外する。

【請求項2】 請求項1記載の式(I)の化合物としての1, 1-メトキシ-4-メチルペンタン-3-チオールまたは(S)-1-メトキシヘプタン-3-チオール。

【請求項3】 請求項1記載の式(I)の化合物としての1, 1-メトキシヘプタン-3-チオール、1-エトキシヘキサン-3-チオール、S-[1-(2-エトキシエチル)ペンチル]エタンチオエート、S-[1-(2-エトキシエチル)ブチル]エタンチオエートまたは(R)-1-メトキシ-4-メチルペンタン-3-チオール。

【請求項4】 請求項1から3までのいずれか1項記載の化合物を有効成分として含有する付香組成物もしくはフレーバリング組成物または付香された製品もしくはフレーバー付けされた製品。

【請求項5】 香水もしくはコロン、石けん、シャワージェルもしくはバスジェル、シャンプーもしくはその他のヘアケア製品、化粧品、ボディデオドラントもしくは周囲空気消臭剤、洗剤もしくは織物柔軟剤、または家庭用品の形での請求項4記載の付香された製品。

【請求項6】 デザート、アイスクリーム、キャンディー、飲料、炭酸飲料、果汁飲料、コンポートもしくはフルーツジャム、ヨーグルトもしくはその他の乳製品、チューリングガム、医薬品、スープもしくはストック、固形ストック、ドレッシング、スナック、ソースもしくは調理済み料理の形での請求項4記載のフレーバー付けされた製品。

【請求項7】 付香組成物もしくはフレーバリング組成物または付香された製品もしくはフレーバー付けされた製品の匂い特性もしくはフレーバー特性を付与、改善、強化もしくは変性する方法において、付香成分もしくはフレーバリング成分として、前記の組成物もしくは製品に請求項1から3までのいずれか1項記載の化合物を添加することを特徴とする、付香組成物もしくはフレーバリング組成物または付香された製品もしくはフレーバー付けされた製品の匂い特性もしくはフレーバー特性を付与、改善、強化もしくは変性する方法。

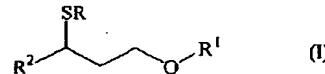
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は香料およびフレーバー工業に関する。本発明はより具体的には、その異性体の任意の形または混合物の形での式

【0002】

【化2】



【0003】 【式中、Rは水素原子またはアセチル基を表し、R'はメチル基またはエチル基を表し、かつR²はC₃～C₄の直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル基を表す】の化合物に関する。本発明はまた、付香成分もしくはフレーバリング成分としての該化合物の使用に関する。

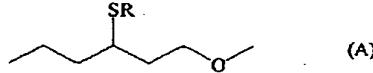
【0004】

【従来の技術】 我々が知る限りでは、式(I)により包含される化合物を記載している従来技術の文献はただ1つである。

【0005】 EPO 982295は、付香成分もしくはフレーバー成分としての式

【0006】

【化3】



【0007】 【式中、Rは水素原子もしくはアセチル基を表す】の化合物の使用を教示している。

【0008】 式(I)の化合物は、少量で使用する場合でも、クラリー・セージタイプの極めて強力な匂い効果を付与することができるとして記載されている。該化合物により付与される味は、ミント・ノートを有するエキゾチック・フルーツタイプのものである。

【0009】 式(A)の化合物の中でも、S-[1-(2-メトキシエチル)ブチル]エタンチオエートは典型的な硫黄のノートを有し、ボックス・ツリー(Box-tree:Buxus)、ブラックカラントおよびオニオンタイプのノートを伴った匂いを有しており、この匂いはまたセージの匂いも思わせる。

【0010】 1-メトキシ-3-ヘキサンチオールもまた式(A)により記載され、これは硫黄タイプの匂いを発すると言われているが、しかしその香気は極めて自然なグリーンでハーブ調の匂いのノートもまた示し、これはクラリー・セージの匂いを思わせると記載することができる。そのフレーバーは、上記のエキゾチック・フルーツ・ミントの効果に加えて、グレープフルーツも思われるものとして記載されている。

【0011】 しかしこの文献は化合物(A)と構造的に類似した化合物の可能な有用性に関して全く記載してい

ない。

【0012】

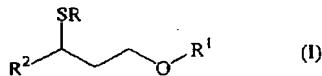
【発明が解決しようとする課題】従って本発明の課題は、チオ誘導体、付香組成物およびフレーバリング組成物、およびこれらを含有する付香された製品およびフレーバー付けされた製品、ならびに匂い特性およびフレーバー特性を付与、改善、強化もしくは変性する方法を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】意外にも、その可能な異性体の任意の形またはこれらの混合物の形での式

【0014】

【化4】



【0015】【式中、Rは水素原子もしくはアセチル基を表し、R¹はメチル基もしくはエチル基を表し、かつR²はC₃～C₄の直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル基を表す】の化合物は、有用な官能特性を有していることが判明し、この特性によって該化合物は香料およびフレーバー工業において極めて有用である。

【0016】上記で予測されるように、式(I)の化合物は、少なくとも1つのキラル中心を有している、つまり炭素原子がR²基と硫黄原子とを有しているので、光学的に活性な形であってもよい。

【0017】異性体の官能特性はそれぞれのラセミ体のものとは異なっていてもよく、かつ場合によっては純粋に光学的に活性な異性体は、個々のラセミ体または光学的に活性でキラルな異性体の混合物と比較した場合に有利な官能特性を有している。

【0018】より具体的には、化合物(I)は極めて自然で強力な硫黄のようなグリーンでハーブ調の匂いをしており、かつ該化合物が添加される組成物に典型的かつ意外なフルーツの香調を付与することができる。

【0019】従って、化合物(I)は、該化合物を香料に組み込むと、希釈率が高い場合でも典型的かつ明確な匂い効果を提供する。さらに、化合物(I)は、全てその典型的な硫黄様のグリーンなノートによって特徴付けられるようであるにも係わらず、種々の匂いのニュアンスを式(I)の種々の化合物中で見出すことができる。たとえば1-メトキシヘプタン-3-チオールは、フローラルでグリーンなガーデニアのノートを付与し、これは酢酸スチラリル(styrrallyl acetate)のフローラル・フルーティーな匂いを思わせるものであるのに対して、1-エトキシヘキサン-3-チオールは、ベリー、ブラックベリータイプおよびベジタブル・ノートを付与することができる。

【0020】1-メトキシ-4-メチルベンタン-3-チオールは特に調香師によって好まれ、従って本発明の

有利な成分である。この化合物は、硫黄様のハーブ調のタイプの匂いを発し、かつ付加的に極めて好ましく、かつ明確なフルーツの香調を組成物に付与することができ、これは上記の従来技術による開示の観点では意想外である。

【0021】光学的に活性な化合物として、(S)-1-メトキシヘプタン-3-チオールを挙げることができ、これは快い自然なブラックカラントのノートを有し、グリーンでトロピカルなフルーツノートを伴っている。

【0022】式中でRがアセチル基を表す式(I)の化合物は、その典型的な硫黄様のグリーンなノートに加えて、典型的なトロピカル・フルーツのノートも有している。特にS-[1-(2-エトキシエチル)ペンチル]エタンチオエートおよびS-[1-(2-エトキシエチル)ブチル]エタンチオエートは、それぞれ、グレープフルーツおよびハーブ調のノートを発する。

【0023】従って、本発明の化合物の匂い特性および該化合物が組み込まれる組成物にもたらすことができる該化合物の匂い効果は、従来技術の観点では全く意想外であり、これはこれらの化合物およびその典型的な匂いに関して全く言及されていない。

【0024】本発明のエーテルは現代の香料製造業のほとんど全ての分野に適している。ファイン・パフューマリー、つまり香水およびコロンの製造における適用を挙げることができ、この場合、新規かつ独創的な匂い効果が得られる。

【0025】化合物(I)は機能性香料製造業においても、つまり石けん、シャワージェルもしくはバスジェル、シャンプー、ボディオードラントおよび制汗剤、周囲空気消臭剤、テキスタイルの手入れのための液体洗剤もしくは固体洗剤、食器もしくは種々の表面用の洗剤組成物もしくはクリーニング製品または化粧品を付香するために使用することもできる。

【0026】これらの適用においては、本発明による化合物を単独で、および香料製造業において一般的に使用されるその他の付香成分、溶剤もしくは添加剤と混合して使用することができる。これらの補助成分の性質および種類はここでは詳細な説明を必要としないし、そのような説明はいずれにしても完全なものにはならないであろう。実際、一般的な知識を有する当業者は、付香すべき製品の性質および所望の嗅覚効果に応じてそのような成分を選択することができる。これらの付香補助成分は、種々の化学物質群、たとえばアルコール、アルデヒド、ケトン、エステル、エーテル、アセテート、ニトリル、テルペン炭化水素、ヘテロ環の窒素もしくは硫黄含有化合物、ならびに天然もしくは合成エッセンシャル・オイルに属する。これらの成分の多くは、S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, 1969, Montclair, New Jersey, USAまたはその最新版のような参考文献ある

いはその他の類似の文献ならびに香料製造業の従来技術における多数の特許文献に挙げられている。

【0027】香料製造業において通常であるように、このような補助成分の選択は、最終製品の特定の使用目的によっても規定されるべきであり、調香師はそれに応じてそのような材料を選択して香料からの最大限の性能を最終製品の使用にあたって快適かつ長期にわたって保証するものである。

【0028】本発明による化合物を上記の異なった製品に組み込むことができるその割合は、広い範囲の値で変化する。これらの値は付香される製品の性質および所望の嗅覚効果、ならびに本発明の化合物を、従来技術において一般的に使用される付香のための補助成分、溶剤もしくは添加剤と混合して使用する場合には、与えられる組成物における補助成分の性質にも依存する。

【0029】一般に本発明による化合物は、その強力な匂いの影響力に基づいて、少量で、一般に高い希釈率で使用する。

【0030】たとえばこれらの化合物が組み込まれる付香組成物の質量に対して、これらの化合物 1 ppm～1 質量%、有利には 10 ppm～0.1 質量% の濃度を一般に使用することができる。これらの化合物を直接、上記の消費製品の付香のために適用する場合には、これよりもはるかに低い濃度を使用することができる。

【0031】上記で予測されるように、式(I)の化合物はまた、フレーバリング成分としても、つまりたとえばフレーバー付けする組成物および食品、医薬品もしくは飲料に味を付与するために有用である。その味はトロピカル・フルーツおよびベリーのノートと関連している。たとえば (R)-1-メトキシ-4-メチルペンタノン-3-チオールは、予想外のブラック・カラントおよびグアバ・フレーバーのノートを付与する。

【0032】(S)-1-メトキシヘプタン-3-チオールは、特に好ましく、かつ従って本発明の有利なフレーバー成分であり、これはそのグアバおよびパッションフルーツノートに加えて、ブラックカラント、ストロベリー、ラズベリーもしくはブラックベリーのタイプの香調を含む極めて良好かつ意想外のベリー・ノートを有する。

【0033】従って本発明の化合物は、デザート、アイ

スクリーム、キャンディ、飲料、たとえばソーダ飲料もしくは果汁飲料、コンポートもしくはフルーツ・ジャム、ヨーグルトもしくはその他の乳製品、チューインングガム、医薬品、スープもしくはスープ、固形ストック、ドレッシング、スナック、ソースもしくは調理済みの料理のような製品のフレーバー付けのために特に適切である。

【0034】これらの適用において、本発明による化合物を、該化合物が組み込まれる食品に対して、一般に 0.001～0.1 ppm、有利には 0.01～0.05 ppm の範囲の濃度で使用する。これらの化合物を直接、消費製品に組み込まれる濃縮フレーバーまたはフレーバーリング組成物において適用する場合には、より高い濃度を使用することができる。

【0035】式(I)の化合物の中でも、チオールが本発明の有利な付香もしくはフレーバーリング成分である。

【0036】従って本発明の化合物(I)により、消費製品の、ならびに付香基剤もしくは濃縮物の、あるいはまたフレーバー調製物および組成物の匂いまたは味を付与、改善、強化または変性することができる。換言すれば、該化合物は場合により後者にその特徴的な官能特性を付与することができ、従って該化合物が組み込まれる製品および組成物の本来の匂いおよび味の特性を変性および/または改善することができる。

【0037】

【実施例】本発明を以下の実施例に基づいて詳細に説明するが、その際、略号は従来技術で通例の意味を有し、温度は摂氏(℃)で示されている。NMRスペクトルデータをBruker-AMX-360分光計により記録し、かつケミカルシフト δ を基準物質としてのTMSに対する ppm として示す。IRスペクトルを cm⁻¹ で示す。

【0038】適切な品質の、一般的に入手可能な反応試薬および溶剤をそれ以上精製することなく使用し、かつ反応は Ar 下で行った。

【0039】例1

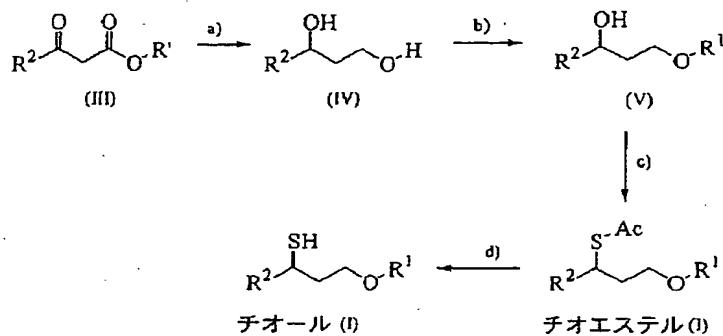
本発明のラセミ化合物の合成

本発明の化合物を以下の図式(I)により要約される方法によって製造することができる：

【0040】

【化5】

図式(I)



【0041】
 a) 1) $\text{NaBH}_4/\text{EtOH}$ 、2) $\text{LiAlH}_4/\text{Et}_2\text{O}$ 、
 b) $\text{KH}/\text{R}'\text{I}/\text{THF}$ 、
 c) 1, 3-ジメチル-2-フルオロビリジニウムトレート/ $\text{NEt}_3/\text{AcSH}/\text{アセトン}/\text{C}_6\text{H}_6$ 、
 d) $\text{LiAlH}_4/\text{Et}_2\text{O}$ 、
 $\text{Ac} = \text{CH}_3\text{C(O)-}$ 、
 R' および R^2 は上記のものを表す、
 R' は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキル基。

【0042】
 a) 中間体(IV)の一般的な製造方法
 EtOH (350mL) 中の NaBH_4 (4.08g 、 107ミリモル) の混合物に、 EtOH (300mL) 中の出発化合物(III)（構造は第1表による。 300ミリモル ）を $5 \sim 10^\circ\text{C}$ で滴加した。室温で一夜攪拌

第1表

後、GC分析によれば出発材料は存在していなかった。
 EtOH を減圧下で除去した。無水 Et_2O (300mL) 中の粗製生成物を、 Et_2O (800mL) 中の LiAlH_4 (11.4g 、 300ミリモル) の氷冷された懸濁液に添加した。室温で一夜経過後、該懸濁液を 5°C に冷却し、かつ H_2O (11.4mL)、 15% の NaOH 溶液 (11.4mL) および H_2O (34.2mL) を連続的に添加することにより慎重に加水分解した。室温で1時間攪拌した後、 Na_2SO_4 を添加し、かつ全体を濾過した。濾液を濃縮し、かつ残留物を蒸留して(Vigreuxカラム)、ジオール中間体(IV)が得られた。

【0043】

【表1】

R^2	R'	最終生成物	収率
^nPr	Et	ヘキサン-1,3-ジオール	75 %
^nBu	Me	ヘプタン-1,3-ジオール	76 %
^iPr	Me	4-メチルペンタン-1,3-ジオール	73 %

【0044】ヘキサン-1,3-ジオール

沸点： $80 \sim 82^\circ\text{C}/2.5\text{ミリバール}$ 。

【0045】 $^1\text{H-NMR}$ (D_2O により交換後)：
 $3.90 \sim 3.75$ (m, 1H-C (3)、 2H-C (1))； $1.75 \sim 1.55$ (m, 2H-C (2))； $1.55 \sim 1.25$ (m, 2H-C (4)、 2H-C (5))； 0.93 (t, $J=6.9$ 、 3H-C (6))。

【0046】 $^{13}\text{C-NMR}$: 71.36 (d)； 61.21 (t)； 39.89 (t)； 38.35 (t)； 18.76 (t)； 14.07 (q)。

【0047】MS : 100 (15, $[\text{M}-18]^+$)、 85 (8)、 75 (100)、 57 (80)、 45 (50)、 43 (53)。

【0048】ヘプタン-1,3-ジオール

沸点： $92 \sim 94^\circ\text{C}/2.5\text{ミリバール}$ 。

【0049】 $^1\text{H-NMR}$ (D_2O により交換後)：
 3.80 (m, H-C (3)、 2H-C (1))； $1.75 \sim 1.25$ (3m, 8H)； 0.91 (t, $J=7.1$ 、 3H-C (7))。

【0050】 $^{13}\text{C-NMR}$: 71.58 (d)； 61.16 (t)； 38.37 (t)； 37.43 (t)； 27.79 (t)； 22.74 (t)； 14.07 (q)。

【0051】MS : 114 (2, $[\text{M}-18]^+$)、 85 (40)、 75 (92)、 69 (45)、 57 (100)、 45 (68)、 44 (54)、 41 (55)。

【0052】4-メチルペンタン-1,3-ジオール
沸点： $130 \sim 135^\circ\text{C}/11\text{ミリバール}$ 。

【0053】 $^1\text{H-NMR}$ (D_2O により交換後) :

3. 80 (m, 2H-C (1)) ; 3. 53 (m, H-C (3)) ; 1. 75~1. 55 (m, 2H-C (2), H-C (4)) ; 0. 93, 0. 91 (2d, J = 6. 7, 3H-C (5), Me-C (4))。

【0054】¹³C-NMR: 76. 60 (d) ; 61. 61 (t) ; 35. 03 (t) ; 33. 98 (d) ; 18. 44 (q) ; 17. 71 (q)。

【0055】MS: 100 (10, [M-H₂O]⁺)、75 (100)、57 (95)、45 (70)、43 (65)。

【0056】b) 中間体(V)の一般的な製造方法

KH分散液(約35%、11. 80g、約100ミリモル；無水ペンタン3部により洗浄することにより鉱油不

第2表

R ²	R ¹	最終生成物	収率
ⁿ Pr	Et	1-エトキシヘキサン-3-オール	47%
ⁿ Bu	Me	1-メトキシヘプタン-3-オール	48%
ⁿ Bu	Et	1-エトキシヘプタン-3-オール	43%
ⁱ Pr	Me	1-メトキシ-4-メチルペンタン-3-オール	44%

【0058】1-エトキシヘキサン-3-オール
沸点: 91~93°C/11ミリバール。

【0059】¹H-NMR: 3. 79 (m, H-C (3)) ; 3. 68 (dt, J = 9. 5, 5. 1, H-C (1)) ; 3. 59 (ddd, J = 9. 5, 4. 7, 4. 1, H-C (1)) ; 3. 50 (q, J = 7. 1, CH₂O) ; 1. 70 (m, 2H-C (2)) ; 1. 55~1. 30 (m, 4H) ; 1. 20 (t, J = 7. 1, CH₃CH₂) ; 0. 93 (t, J = 6. 7, 3H-C (6))。

【0060】¹³C-NMR: 71. 34 (d) ; 69. 71 (t) ; 66. 61 (t) ; 39. 72 (t) ; 36. 38 (t) ; 18. 81 (t) ; 15. 18 (q) ; 14. 14 (q)。

【0061】MS: 145 (1, [M-1]⁺)、128 (3)、113 (3)、103 (45)、85 (30)、71 (16)、59 (100)、45 (52)。

【0062】1-メトキシヘプタン-3-オール
沸点: 120°C/15ミリバール。

【0063】¹H-NMR: 3. 77 (m, H-C (3)) ; 3. 63 (dt, J = 9. 5, 5. 1, H-C (1)) ; 3. 54 (ddd, J = 9. 5, 4. 7, 4. 1, H-C (1)) ; 3. 35 (s, MeO) ; 2. 90 (d, J = 2. 8, OH) ; 1. 70 (m, 2H-C (2)) ; 1. 55~1. 24 (m, 6H) ; 0. 90 (t, J = 7. 1, 3H-C (7))。

含) を、無水THF (200ml) 中に懸濁させた。THF 200ml 中のジオール (IV) (第2表による。100ミリモル) を滴加した。室温で90分間攪拌後、R' I (第2表による。100ミリモル) を、内部温度が6~10°Cを越えないような速度で導入した(冰浴)。混合物を室温で一夜攪拌した。THFを減圧下で部分的に蒸発させた。後処理(Et₂O)および濃縮の後、粗製生成物をフラッシュクロマトグラフィーにより精製した(シクロヘキサン/Et₂O 7:3)。GC均質フラクションを合し、かつ蒸留して(Vigreuxカラム) 中間体(V)が得られた。

【0057】

【表2】

【0064】¹³C-NMR: 71. 78 (t) ; 71. 41 (d) ; 58. 89 (s, MeO) ; 37. 22 (t) ; 36. 35 (t) ; 27. 82 (t) ; 22. 77 (t) ; 14. 09 (q)。

【0065】MS: 128 (2, [M-18]⁺)、113 (2)、89 (86)、71 (29)、57 (30)、45 (100)、41 (31)。

【0066】1-エトキシヘプタン-3-オール
沸点: 101~103°C/11ミリバール。

【0067】¹H-NMR: 3. 77 (m, H-C (3)) ; 3. 68、3. 59 (2m, 2H-C (1)) ; 3. 49 (q, J = 6. 7, CH₂O) ; 3. 19 (d, J = 2. 8, OH) ; 1. 70 (m, 2H) ; 1. 55~1. 25 (6H) ; 1. 20 (t, J = 6. 7, CH₃CH₂) ; 0. 91 (t, J = 7. 1, 3H-C (7))。

【0068】¹³C-NMR: 71. 69 (d) ; 69. 76 (t) ; 66. 63 (t) ; 37. 24 (t) ; 36. 36 (t) ; 27. 85 (t) ; 22. 79 (t) ; 15. 19 (q) ; 14. 10 (q)。

【0069】MS: 159 (1, [M-1]⁺)、142 (4)、127 (3)、103 (55)、85 (29)、72 (20)、59 (100)、45 (55)。

【0070】1-メトキシ-4-メチルペンタン-3-オール
沸点: 70~73°C/15ミリバール。

【0071】¹H-NMR: 3. 65 (dt, J = 9.

1、5、2、H-C(1) ; 3. 55(m, H-C(1), H-C(3)) ; 3. 35(s, MeO) ; 2. 87(d, J=3. 2, OH) ; 1. 75~1. 60(m, 2H-C(2), H-C(4)) ; 0. 93, 0. 91(2d, J=7. 1, 3H-C(5), Me-C(4))。

【0072】¹³C-NMR : 76. 27(d) ; 72. 13(t) ; 58, 88(q) ; 33. 73(d) ; 33. 10(t) ; 18. 46(q) ; 17. 69(q)。

【0073】MS : 133(0. 5, [M-1]⁺)、100(5, [M-MeOH]⁺)、89(64)、71(14)、57(16)、45(100)。

【0074】c) チオエステル(1)の一般的な製造方法

第3表

R ²	R ¹	最終生成物	収率
ⁿ Pr	Et	S-[1-(2-エトキシエチル)ブチル]エタンチオエート	53%
ⁿ Bu	Me	S-[1-(2-メトキシエチル)ペンチル]エタンチオエート	73%
ⁿ Bu	Et	S-[1-(2-エトキシエチル)ペンチル]エタンチオエート	60%
ⁱ Pr	Me	S-[1-(2-メトキシエチル)-2-メチルプロピル]エタンチオエート	55%

【0076】S-[1-(2-エトキシエチル)ブチル]エタンチオエート

沸点: 66~68°C/0. 9ミリバール。

【0077】IR : 1707s, 1124s。

【0078】¹H-NMR : 3. 63(m, H-C(1)) ; 3. 47(m, CH₂CH₂O) ; 3. 45(q, J=6. 7, CH₃CH₂O) ; 2. 31(s, MeCO) ; 1. 91, 1. 79(2m, CH₂-C(1)) ; 1. 58(m, 2H)、1. 39(m, 2H) ; 1. 18(t, J=6. 7, CH₃CH₂O) ; 0. 90(t, J=7. 1, 3H-C(4))。

【0079】¹³C-NMR : 195. 75(s) ; 68. 08(t) ; 66. 24(t) ; 41. 55(d) ; 37. 36(t) ; 34. 79(t) ; 30. 75(q) ; 19. 97(t) ; 15. 20(q) ; 13. 87(q)。

【0080】MS : 206(0. 5)、205(1)、204(10, M⁺)、161(100)、128(20)、117(43)、102(15)、99(14)、85(47)、73(37)、59(30)、43(24)。

【0081】S-[1-(2-メトキシエチル)ベンチル]エタンチオエート

アセトン/ベンゼン1:1(40ml)中の1, 3-ジメチル-2-フルオロピリジニウム-4-メチルベンゼンスルホネート(4. 90g, 16. 5ミリモル)の溶液に、Et₃N(2. 30ml, 16. 5ミリモル)を添加し、引き続き中間体(V)(第3表による。15ミリモル)を添加した。透明な溶液を1時間攪拌した。アセトン/ベンゼン1:1(5ml)中のチオ酢酸(1. 17ml, 16. 5ミリモル)およびNEt₃(2. 30ml, 16. 5ミリモル)を添加した。混合物を3時間、75°Cに加熱した。フラッシュクロマトグラフィーによる粗製生成物の後処理(Et₂O)および精製(シクロヘキサン/Et₂O 9. 6:4)により、蒸留後にチオエステル(I)が得られた。

【0075】

【表3】

ル] エタンチオエート

沸点: 77°C/1ミリバール。

【0082】IR : 1707s, 1124s。

【0083】¹H-NMR : 3. 60(m, H-C(1)) ; 3. 42(m, CH₂O) ; 3. 31(s, MeO) ; 2. 32(s, MeCO) ; 1. 90, 1. 79(2m, CH₂-C(1)) ; 1. 60(m, 2H) ; 1. 32(m, 4H) ; 0. 88(t, J=7. 1, 3H-C(5))。

【0084】¹³C-NMR : 195. 7(s) ; 70. 24(t) ; 58. 64(q) ; 41. 67(d) ; 34. 80(t) ; 34. 68(t) ; 30. 76(q) ; 28. 93(t) ; 22. 50(t) ; 13. 97(q)。

【0085】MS : 206(0. 5)、205(1)、204(3, M⁺)、161(35)、129(22)、114(7)、103(12)、96(18)、71(44)、59(38)、55(49)、45(100)、41(95)。

【0086】S-[1-(2-エトキシエチル)ベンチル]エタンチオエート
沸点: 72~73°C/0. 9ミリバール。

- 【0087】IR: 1707 s, 1124 s。
 【0088】¹H-NMR: 3.61 (m, H-C (1)) ; 3.47 (m, CH₂O) ; 3.45 (m, MeCH₂O) ; 2.31 (s, MeCO) ; 1.98 ~ 1.24 (4m, 8H) ; 1.19 (t, J=6.7, CH₃CH₂) ; 0.89 (t, J=7.1, 3H-C (5))。
 【0089】¹³C-NMR: 195.74 (s) ; 68.09 (t) ; 66.24 (t) ; 41.75 (d) ; 34.86 (t) ; 34.76 (t) ; 30.75 (q) ; 28.90 (t) ; 22.51 (t) ; 15.20 (q) ; 13.97 (q)。
 【0090】MS: 218 (5, M⁺)、200 (4)、175 (100)、142 (20)、131 (60)、103 (22)、97 (35)、85 (55)、73 (55)、59 (54)、43 (55)。
 【0091】S-[1-(2-メトキシエチル)-2-メチルプロピル]エタンチオエート
沸点: 90°C/1ミリバール。
 【0092】¹H-NMR: 3.61 (dt, J=10.3, 4.1, CH₂Oの1H) ; 3.50~3.34 (m, H-C (1), CH₂Oの1H) ; 3.31 (s, MeO) ; 2.39 (s, MeCO) ; 1.93

第4表

R ²	R ¹	最終生成物	収率
ⁿ Pr	Et	1-エトキシヘキサン-3-チオール	90%
ⁿ Bu	Me	1-メトキシヘプタン-3-チオール	55%
ⁱ Pr	Me	1-メトキシ-4-メチルペンタン-3-チオール	64%

- 【0097】1-エトキシヘキサン-3-チオール
沸点: 70°C/1ミリバール。
 【0098】IR: 2480w, 2440w, 1247 s, 1127 s。
 【0099】¹H-NMR: 3.58 (m, 2H-C (1)) ; 3.48 (dq, J=1.6, 7.1, C H₂O) ; 2.95 (m, H-C (3)) ; 1.97 (m, 1H) ; 1.66~1.40 (m, 5H) ; 1.38 (d, J=6.7, SH) ; 1.12 (t, J=6.7, CH₃CH₂) ; 0.92 (t, J=7.1, 3H-C (7))。
 【0100】¹³C-NMR: 68.09 (t) ; 66.27 (t) ; 41.44 (t) ; 38.96 (t) ; 37.69 (d) ; 20.17 (t) ; 15.22 (q) ; 13.77 (q)。
 【0101】MS: 163 (1)、162 (8, M⁺)、128 (7)、116 (100)、101 (1

- (m, 2H) ; 1.70 (m, 1H) ; 0.94, 0.92 (2d, J=6.9, 3H-C (3), Me-C (2))。
 【0093】¹³C-NMR: 195.68 (s) ; 70.58 (t) ; 58.70 (q) ; 47.70 (d) ; 32.50 (t) ; 32.44 (d) ; 30.82 (q) ; 19.87 (q) ; 18.69 (q)。
 【0094】MS: 192 (0.2)、191 (4)、190 (8, M⁺)、147 (43)、115 (20)、88 (24)、71 (47)、55 (50)、45 (100)、43 (98)。
 【0095】d) チオール(1)の一般的な製造方法
無水Et₂O (40ml) 中のLiAlH₄ (100mg, 2.6ミリモル) の懸濁液に、Et₂O (10ml) 中のチオエステル(1) (第4表による。3.0ミリモル) を5~10°Cで滴加した。混合物を室温まで昇温させ、かつ4時間攪拌した。10%のHClで加水分解し、かつEt₂Oにより後処理した後で、残留物をフラッシュクロマトグラフィーにより精製した (ペンタン/Et₂O 96.5 : 3.5)。バルブツーバルブ蒸留によりチオール(1)が得られた。

【0096】

【表4】

20

- 【0102】1-メトキシヘプタン-3-チオール
沸点: 85°C/15ミリバール。
 【0103】IR: 2591vw, 1124s。
 【0104】¹H-NMR: 3.54 (m, 2H-C (1)) ; 3.34 (s, MeO) ; 2.93 (m, H-C (3)) ; 1.97 (m, 2H) ; 1.65 (m, 2H) ; 1.49 (m, 2H) ; 1.38 (d, J=7.8, SH) ; 1.33 (m, 2H) ; 0.91 (t, J=7.1, 3H-C (7))。
 【0105】¹³C-NMR: 70.28 (t) ; 8.71 (q) ; 39.02 (t) ; 38.82 (t) ; 37.83 (d) ; 29.20 (t) ; 22.44 (t) ; 14.02 (q)。
 【0106】MS: 164 (0.5)、163 (1)、162 (11, M⁺)、130 (10)、128

40

50

(9)、101(9)、97(15)、88(62)、71(55)、55(49)、45(100)、41(35)。

【0107】1-メトキシ-4-メチルペンタン-3-チオール

沸点: 75°C/15ミリバール。

【0108】¹H-NMR: 3.55(m, 2H-C(1)) ; 3.35(s, MeO) ; 2.90(m, H-C(3)) ; 1.94, 1.85, 1.60(3m, 2H-C(2), H-C(4)) ; 1.18(d, J=7.9, SH) ; 0.99, 0.92(2d, J=6.7, 3H-C(5), Me-C(4))。

【0109】¹³C-NMR: 70.61(t) ; 58.70(q) ; 44.27(d) ; 36.20

図式(II)

(t) ; 33.94(d) ; 20.19(q) ; 17.29(q)。

【0110】MS: 150(O, 5, [M+2]⁺)、149(1, [M+1]⁺)、148(9, M⁺)、116(15)、114(10)、101(5)、88(10)、83(20)、71(35)、67(5)、58(9)、55(30)、47(2)、45(10)、41(24)。

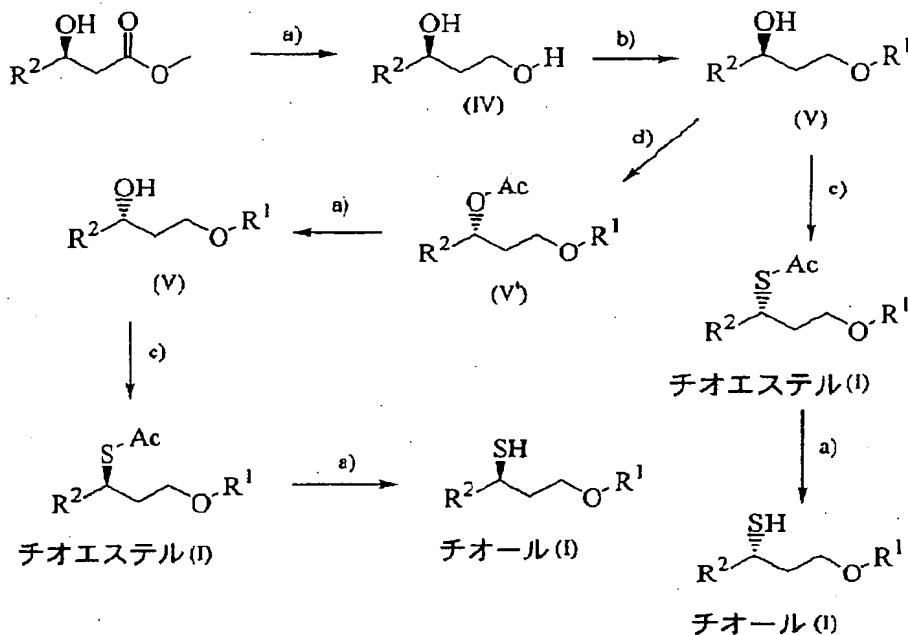
【0111】例2

本発明による光学的に活性な化合物の合成

本発明の化合物を以下の図式I-Iで要約される方法により製造することができる:

【0112】

【化6】



【0113】a) LiAlH₄/Et₂O,

b) KHF₂/R¹I/THF,

c) 1,3-ジメチル-2-フルオロピリジニウムトレート/NEt₃/AcSH/アセトン/C₆H₆,

d) 1,3-ジメチル-2-フルオロピリジニウムトレート/NEt₃/AcOH/アセトン/C₆H₆,

Ac=CH₃C(O)-、

R¹およびR²は、上記のものを表す。

【0114】光学的に活性な出発アルコールであるメチル(R)-3-ヒドロキシヘプタノエートが、M. Utaka et al., J. Org. Chem. 1990, 55, 3917に記載の方法により得られた。

【0115】光学的に活性な出発アルコールであるメチル(S)-3-ヒドロキシ-4-メチルペンタノエート

が、N. Mochizuki et al., Biosci. Biotechnol. Biochem., 1994, 58, 1666に記載の方法により得られた。

【0116】a) 中間体(I-V)の一般的な製造方法

無水Et₂O(250ml)中のLiAlH₄(2.91g, 7.6ミリモル)の懸濁液に、Et₂O 75ml中の出発化合物ヒドロキシエステル(第5表による構造。7.5ミリモル)を5~10°Cで滴加した。反応混合物を室温で一夜攪拌した。懸濁液を5°Cに冷却し、かつ水(2.9ml)、15%のNaOH(2.9ml)および水(8.7ml)を連続的に添加することにより慎重に加水分解した。室温で40分間攪拌した後、固体のNa₂SO₄を添加し、かつ全体をガラスフリットにより濾過した。濾液を真空下で濃縮して粗製ジオール中間体(I-V)が得られた。

【0117】

第5表

【表5】

R ²	最終生成物	収率
ⁿ Bu	(R)-ヘプタン-1,3-ジオール	99%
ⁱ Pr	(S)-4-メチルペンタン-1,3-ジオール	81%

【0118】 (R) -ヘプタン-1, 3-ジオール
分析データはラセミ体ジオールのものと同一であり、かつ例1に記載されている。

【0119】 $[\alpha]_{D}^{20} = 1.0^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ ($c = 1.00$, CHCl₃)。

【0120】 (S) -4-メチルペンタン-1, 3-ジオール
分析データはラセミ体ジオールのものと同一であり、かつ例1に記載されている。

【0121】 $[\alpha]_{D}^{20} = 12.3^{\circ}\text{C}$ ($c = 1.0$, CHCl₃)。

第6表

【0122】 b) 中間体 (V) の一般的な製造方法
例1. b) の記載と同様の実験手順に従って、かつMeIをアルキル化剤として使用して中間体 (V) が得られた。粗製生成物をフラッシュクロマトグラフィーにより精製した (シクロヘキサン/Et₂O 7.5:2, 5、次いで7:3)。GCにより均質な留分を合し、かつ蒸留 (Vigreuxカラム) して中間体 (V) が得られた。

【0123】

【表6】

R ²	R ¹	最終生成物	収率
ⁿ Bu	Me	(R)-1-メトキシヘプタン-3-オール	51.4%
ⁱ Pr	Me	(S)-1-メトキシ-4-メチルペンタン-3-オール	41.5%

【0124】 (R) -1-メトキシヘプタン-3-オール
分析データはラセミ体モノエーテルのものと同一であり、かつ例1に記載されている。

【0125】 $[\alpha]_{D}^{20} = 10.0^{\circ}\text{C}$ ($c = 1.0$, CHCl₃)。

【0126】 (S) -1-メトキシ-4-メチルヘプタ-3-オール
分析データはラセミ体モノエーテルのものと同一であり、かつ例1に記載されている。

【0127】 $[\alpha]_{D}^{20} = -0.7 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ ($c = 1.01$, CHCl₃)。

【0128】 c) エステル (V') の一般的な製造方法

この化合物は (R) -1-メトキシヘプタン-3-オールから立体配置の転位を経由して製造した。合成は LiAlH₄ 中で [(S) -1-(2-メトキシエチル) ペンチル] アセテートの還元を、例1. d) の記載と同一の手順によって行った。 [(S) -1-(2-メトキシ

エチル) ペンチル] アセテートが、例1. c) の記載と同一の手順により得られたが、しかしチオ酢酸の代わりに酢酸の存在下であった。

【0129】 (S) -1-メトキシヘプタン-3-オール
分析データはラセミ体モノエーテルのものと同一であり、かつ例1に記載されている。

【0130】 $[\alpha]_{D}^{20} = -9.9^{\circ}\text{C}$ ($c = 1.10$, CHCl₃)。

【0131】 d) チオエステル (I) の一般的な製造方法

光学的に活性なチオエステル (I) が、例1. c) の記載と同一の実験手順に従って、かつ図式 (II) に記載の相応する光学的に活性な出発材料を使用して得られた。

【0132】

【表7】

第7表

R ²	R ¹	最終生成物	収率
ⁿ Bu	Me	(S)-S-[1-(2-メトキシエチル)ペンチル]エタンチオエート	64%
ⁿ Bu	Me	(R)-S-[1-(2-メトキシエチル)ペンチル]エタンチオエート	60%
ⁱ Pr	Me	(R)-S-[1-(2-メトキシエチル)-2-メチルプロピル]エタンチオエート	24%

【0133】 (S)-S-[1-(2-メトキシエチル)ペンチル]エタンチオエート

分析データはラセミ体チオエステルのものと同一であり、かつ例1に記載されている。

【0134】 $[\alpha]_{D}^{20} = 9.4^{\circ}$ C (c = 1.10, CHCl₃)。

【0135】 (R)-S-[1-(2-メトキシエチル)ペンチル]エタンチオエート

分析データはラセミ体チオエステルのものと同一であり、かつ例1に記載されている。

【0136】 $[\alpha]_{D}^{20} = -9.2^{\circ}$ C (c = 1.10, CHCl₃)。

第8表

R ²	R ¹	最終生成物	収率
ⁿ Bu	Me	(S)-1-メトキシヘプタン-3-チオール	91%
ⁿ Bu	Me	(R)-1-メトキシヘプタン-3-チオール	91%
ⁱ Pr	Me	(R)-1-メトキシ-4-メチルペンタン-3-チオール	64%

【0141】 (S)-1-メトキシヘプタン-3-チオール

分析データはラセミ体チオエステルのものと同一であり、かつ例1に記載されている。

【0142】 $[\alpha]_{D}^{20} = -0.6 \pm 0.2^{\circ}$ C (c = 1.10, CHCl₃)。

【0143】 (R)-1-メトキシヘプタン-3-チオール

分析データはラセミ体チオエステルのものと同一であり、かつ例1に記載されている。

【0144】 $[\alpha]_{D}^{20} = 0.7 \pm 0.2^{\circ}$ C (c = 1.10, CHCl₃)。

成分

酢酸ゲラニル

酢酸リナリル

酢酸ネリル

10%* 酢酸シス-3-ヘキセノール

【0137】 (R)-S-[1-(2-メトキシエチル)-2-メチルプロピル]エタンチオエート

分析データはラセミ体チオエステルのものと同一であり、かつ例1に記載されている。

【0138】 $[\alpha]_{D}^{20} = 1.2^{\circ}$ C (c = 0.99, CHCl₃)。

【0139】 e) チオール(I)の一般的な製造方法

光学的に活性なチオール(I)が、例1. d) の記載と同一の実験手順に従って、かつ図式(II)に記載の相応する光学的に活性な出発材料を使用して得られた。

【0140】

【表8】

【0145】 (R)-1-メトキシ-4-メチルペンタン-3-チオール

分析データはラセミ体チオエステルのものと同一であり、かつ例1に記載されている。

【0146】 $[\alpha]_{D}^{20} = 23.0^{\circ}$ C (c = 1.03, CHCl₃)。

【0147】 例3

クラリーセージタイプの付香組成物の製造以下の成分を混合することにより、クラリーセージの主成分により影響された

クラリーセージタイプの匂いを有する組成物を製造した：

質量部

70

6500

30

5

10%* C9アルデヒド	1
カンファー	20
(+) -カルボン	2
10%* Cetalox (R) 1)	10
シトロネロール	10
10%* クマリン	2
1%* ダマスコン	20
ジプロピレングリコール	30
ユーカリプトール	30
10%* オイゲノール	5
ゲラニオール	40
レモングラス	20
リナロール	1,500
10%* メントン	10
Myroxide (R) 1)	50
ネロール	20
10%* ネロールオキサイド	20
10%* ピポール	15
テルビネオール	80
10%* ベンジルチグレート (Benzyl tiglate)	10
合計	8500

* ジプロピレングリコール (D I P G) 中、

1) 8, 12-エポキシー 13, 14, 15, 16-テトラノルラブダン；製造元：スイス国ジュネーブ在Firmenich SA社、

2) 6, 7-エポキシー 3, 7-ジメチルオクタジエン；製造元：スイス国ジュネーブ在Firmenich SA社。

【0148】このベース組成物に、1-メトキシ-4-メチルペンタン-3-チオール 100 ppmを含有する D I P G 溶液 400 部、または 1-メトキシ-3-ヘキサンチオール 1000 ppmを含有するジエチルフタルート溶液 200 部、またはそれぞれ 1-エトキシヘキサン-3-チオール 100 ppmを含有する D I P G 100 部を添加し、かつ混合物にジプロピレングリコールを添加して合計 10000 質量部とした。こうして 3 種類の新規組成物が得られ、これらを専門の調香師のパネル試験による盲検法で評価した。

【0149】E P 0 9 8 2 2 9 5 に記載の 1-メトキシ-3-ヘキサンチオールを含有する組成物は、クラリーセージ・フラワータイプの澄んだ芳香を示した。

【0150】これに対して本発明による 1-メトキシ-4-メチルペンタン-3-チオールを含有する組成物

は、クラリーセージ・シードのより典型的な、極めて明確な香気を有していると判断され、かつ従来技術の香料と比較するとよりソフトでシャープさが少なく、かつフルーティーな特性により強調されているように思えた。

【0151】最後に、1-エトキシヘキサン-3-チオールを含有する組成物は、1-メトキシ-3-ヘキサンチオールを含有する組成物ほど強烈な芳香を有していないが、従来技術から公知の香料には全く存在していない明らかなブラックカラントのノートを有している。

【0152】例4

フレーバリング組成物およびこれによりフレーバ付けされた製品

以下の成分を混合することによりベリーの特性を有する 40 フレーバリング用のベース組成物を製造した：

成分	質量部
4-(4-メトキシフェニル)-2-ブタノン	20.00
エチルイソバレリアノエート (Ethyl isovalerianoate)	40.00
マルトール	20.00
イソ酪酸	10.00
β-ダマスコン 1)	0.10
β-イオノン	0.30
酢酸エチル	50.00
酪酸エチル	20.00

1 % * ブッキューオイル(Bucchu oil)	0. 50
プロピレンギリコール	<u>839. 1</u>
合計	1000

* エタノール中
1) 1-(2, 6, 6-トリメチル-1-シクロヘキセン-1-イル)-2-ブテン-1-オン; 製造元: スイス国ジュネーブ在Firmenich SA社。

【0153】以下に記載するようにして得られたシャーベットまたは手作りのキャンディ(hand boiled candy)に、比較用のベース組成物を製造するために、上記のフレーバリング組成物をそれぞれ0.1質量%または0.2質量%添加した。

【0154】このベースとなるシャーベットまたはキャンディは、本発明による化合物を含有しておらず、これを上記のフレーバリング組成物とエタノール中の(S)-1-メトキシヘプタン-3-チオールの0.1%溶液0.05質量%とを含有する新規のシャーベットまたはキャンディと比較した。次いで本発明の組成物をベース組成物と盲検法により比較した。フレーバリストによると、本発明による化合物をシャーベットまたはキャンディに添加することにより、ブラックカラント、ストロベリー、ラズベリーおよびブラックベリーの香調を伴った、快く、かつ典型的なベリー・ノートが付与された。

【0155】シャーベットは以下の成分を混合し、かつ通常例の技術を用いて製造した:

<u>成分</u>	<u>質量部</u>
砂糖	150. 0
グルコース40DEシロップ	40. 0
クエン酸	7. 0
マレイン酸	3. 0
酢酸	0. 5
クエン酸三ナトリウム(20%水溶液)	2. 0
Meypyrogen ^(R) IC 304 ¹⁾	3. 5
水	794. 0
	1000

1) 製造元: スイス国クロイツリンゲン在Meyhall Chem

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
A 61 K 7/32		A 61 K 7/32	4 H 0 0 6
7/46		7/46	A 4 H 0 5 9
7/50		7/50	
A 61 L 9/01		A 61 L 9/01	H
C 07 C 327/28		C 07 C 327/28	
C 11 B 9/00		C 11 B 9/00	A
			H
C 11 D 3/50		C 11 D 3/50	
// A 23 G 3/00	101	A 23 G 3/00	101
9/00		9/00	

C07M 7:00

C07M 7:00

(72)発明者 ジーナ ドロテーア エッシャー
スイス国 コンフィグノン ランプ ド
シャヴァン 12
(72)発明者 イヴァン ニクラス
スイス国 グランーサコネー シュマン
ド ボヌヴァン 35

Fターム(参考) 4B014 GB06 CB21 CK05 GL03
4B047 LB08 LF09 LG13
4C080 AA04 CC01 HH03 JJ01 KK03
LL01 MM17
4C083 AC102 AC122 AC172 AC212
AC262 AC332 AC352 AC771
AC772 AD202 BB41 CC38
4H003 EB06 EB21 FA26
4H006 AA01 AA03 AB14 TA04 TB38
TN30
4H059 BA62 BA66 BB02 DA09

(54)【発明の名称】 チオ誘導体、付香組成物およびフレーバリング組成物、およびこれらを含有する付香された製品
およびフレーバ付けされた製品、ならびに匂い特性およびフレーバー特性を付与、改善、強化も
しくは変性する方法